

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 86106277.6

51 Int. Cl.⁴: C 09 B 62/09
 C 09 B 62/513, D 06 P 1/38

22 Anmeldetag: 07.05.86

30 Priorität: 15.05.85 DE 3517547

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 20.11.86 Patentblatt 86/47

84 Benannte Vertragsstaaten:
 CH DE FR GB IT LI

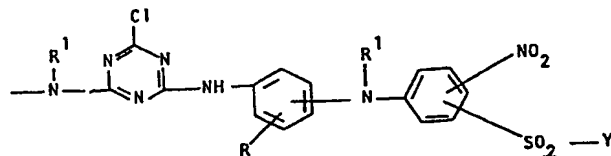
71 Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
 Postfach 80 03 20
 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: Segal, Marcos, Dr.
 Berliner Strasse 10
 D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

72 Erfinder: Kunze, Michael, Dr.
 Platanenweg 1a
 D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

54 Wasserlösliche Disazoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe.

57 Wasserlösliche Disazoverbindungen mit faserreaktiven Farbstoffeigenschaften, die zum Färben von carbonamid- und/oder hydroxygruppenhaltigen Materialien, insbesondere Cellulosefasermaterialien, geeignet sind und die als bivalente Kupplungskomponente die 1-Amino-8-naphthol-3,6- oder -4, 6-di-sulfonsäure und als Diazokomponenten einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder Naphthylrest enthalten, wobei eine oder beide der Diazokomponenten eine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel



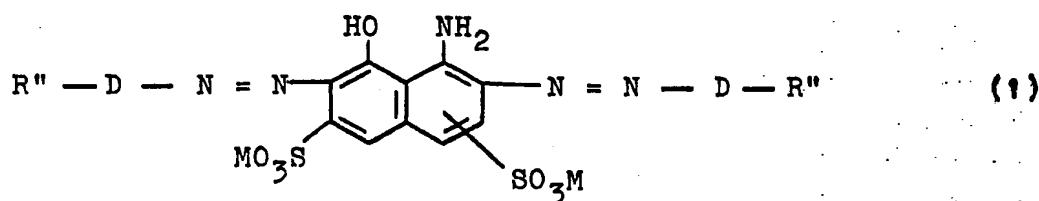
besitzen, in welcher beide R¹, zueinander gleich oder voneinander verschieden, ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen bedeuten, R ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe ist und Y die Vinylgruppe oder eine β -Thiosulfatoethyl-, β -Phosphatoethyl-, β -Chloretethyl- oder β -Sulfatoethyl-Gruppe darstellt, und wobei eine dieser Diazokomponenten statt dieser faserreaktiven Gruppierung auch eine faserreaktive Gruppe der Formel $-\text{SO}_2-\text{Y}$ mit Y der genannten Bedeutung als Substituenten enthalten kann.

BEST AVAILABLE COPY

Wasserlösliche Disazoverbindungen, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Farbstoffe.

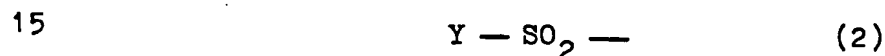
Mit der vorliegenden Erfindung wurden neue wertvolle wasserlösliche Disazoverbindungen gefunden, die der allgemeinen Formel (1)



entsprechen. In dieser Formel bedeuten:

M ist das Äquivalent eines Erdalkalimetalls, wie des Calciums, bevorzugt jedoch ein Wasserstoffatom oder insbesondere ein Alkalimetall, wie Natrium, Kalium oder Lithium;

R'' ist ein Wasserstoffatom oder ein Rest der allgemeinen Formel (2)



in welcher

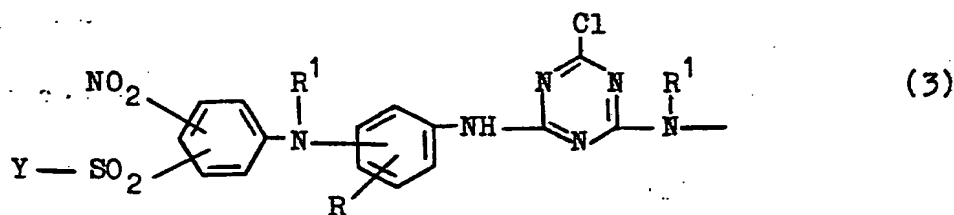
Y die Vinylgruppe oder eine β -Thiosulfatoethyl-, β -Phosphatoethyl-, β -Chlorethyl- oder bevorzugt eine β -Sulfatoethyl-Gruppe ist,

oder

R'' ist ein Rest Z der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (3),

wobei beide R'' zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können, jedoch mindestens eines der beiden R'' zwingend eine Gruppe der allgemeinen Formel (3) ist;

Z ist ein Rest der allgemeinen Formel (3)



in welcher

- 5 die Nitrogruppe und die Gruppe $-SO_2-Y$ zueinander bevorzugt meta-ständig an den Benzolkern gebunden sind und nicht gleichzeitig ortho-ständig zur Aminogruppe $-NR^1-$ stehen,
- 10 R^1 für ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen steht, wobei beide R^1 zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können,
- R ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe bedeutet und
- 15 Y die Vinylgruppe oder eine β -Thiosulfatoethyl-, β -Phosphatoethyl-, β -Chlorethyl- oder bevorzugt eine β -Sulfatoethyl-Gruppe ist,
- wobei die Gruppen Y in Formeln (2) und (3) zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können;
- 20 D bedeutet zusammen mit R'' gleich einem Wasserstoffatom einen Phenylrest, der durch Substituenten, bevorzugt ein oder 2 Substituenten, substituiert sein kann, die der Gruppe der Substituenten Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl und Ethyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy und Ethoxy, Carboxy, Alkanoylamino von 2 bis
- 25 5 C-Atomen, das substituiert sein kann, wovon bevorzugt Acetylamino, gegebenenfalls substituiertes Benzoylamino, hiervon insbesondere Benzoylamino und Sulfo-benzoylamino, Phenylamino, Sulfophenylamino, Carbamoyl,
- 30 durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen mono- oder disubsti-

- 5 tuiertes Carbamoyl, Sulfamoyl, durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen mono- oder disubstituiertes Sulfamoyl, N-Phenyl-sulfamoyl, N-Phenyl-N-(C₁-C₄-alkyl)-sulfamoyl, Cyan, Nitro, Chlor, Brom, Fluor, Trifluormethyl, Hydroxy und Sulfo angehören, oder
- 10 D bedeutet zusammen mit R" = H einen Naphthylrest, der durch Substituenten, wie 1, 2 oder 3 Substituenten, substituiert sein kann, die der Gruppe der Substituenten Sulfo, Carboxy, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Chlor und Nitro angehören, oder
- 15 D ist im Falle, daß R" für eine Gruppe der allgemeinen Formel (2) steht, ein Phenylrest, der durch 1 oder 2 Substituenten substituiert sein kann, die der Gruppe Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl und Ethyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy und Ethoxy, Carboxy, Chlor, Brom, Fluor, Trifluormethyl und Sulfo angehören, oder
- 20 D ist im Falle, daß R" eine Gruppe der allgemeinen Formel (3) bedeutet, ein Phenylrest, der durch 1 oder 2 Substituenten substituiert sein kann, die der Gruppe der Substituenten Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methyl und Ethyl, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, wie Methoxy und Ethoxy, Chlor und Sulfo angehören.
- 25

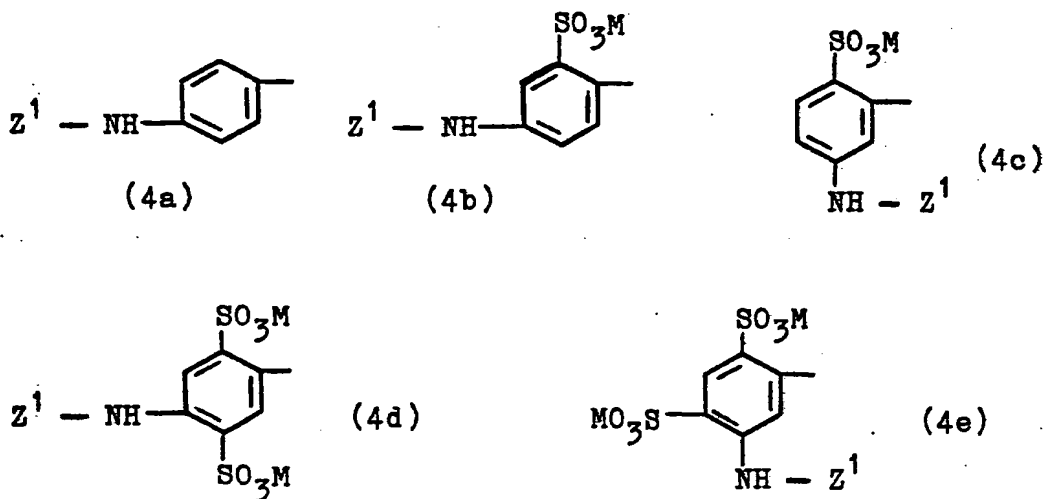
30 Sofern R" eine Gruppe der allgemeinen Formel (2) ist, ist D bevorzugt ein Phenylrest, der durch 1 oder 2 Substituenten substituiert sein kann, die aus der Gruppe von 2 Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, 2 Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, 2 Chlor, 1 Brom, 1 Sulfo und 1 Carboxy ausgewählt sind, oder ein Naphthylrest, der durch keine weiteren Substituenten oder durch 1 oder 2 Sulfogruppen substituiert ist.

35 Sofern R" ein Rest Z der allgemeinen Formel (3) ist, ist D ein Phenylrest, der bevorzugt durch keine weiteren Sub-

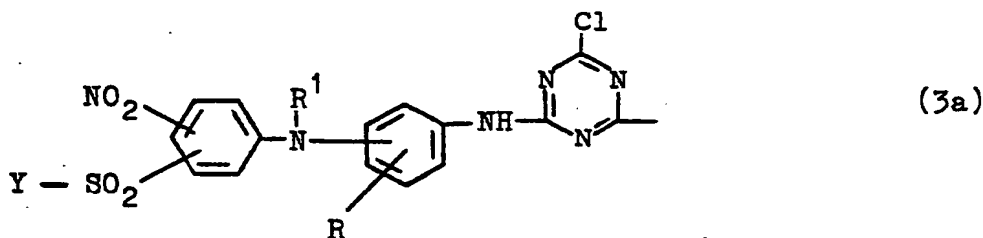
stituenten substituiert ist oder durch 1 Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, 1 Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen oder durch 1 oder 2 Sulfogruppen, bevorzugt durch 1 Sulfogruppe, substituiert ist.

5

Insbesondere bevorzugt ist jedoch im Falle, daß R" einen Rest Z bedeutet, der Formelrest R"-D- (bzw. -D-R") ein Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e)



10 in welchen M die obengenannte Bedeutung besitzt und Z^1 einen faserreaktiven Rest der allgemeinen Formel (3a)



in welcher R, R^1 und Y die obengenannten Bedeutungen haben, darstellt.

15

Sofern R" ein Rest der allgemeinen Formel (2) oder (3) ist, steht der Rest (2) bzw. (3) bevorzugt in meta- oder para-Stellung zur Azogruppe.

Alkylgruppen von 1 bis 4 C-Atomen, die substituiert sind, sind beispielsweise solche, die durch einen oder zwei, bevorzugt einen, Substituenten aus der Gruppe Acetylamino, Hydroxy, Sulfato, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Sulfo und
5 Carboxy substituiert sind.

Bevorzugt sind die Formelreste R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie insbesondere die Methyl- oder Ethylgruppe.

10

Eine Sulfogruppe ist eine Gruppe entsprechend der allgemeinen Formel $-SO_3M$, eine Carboxygruppe eine Gruppe entsprechend der allgemeinen Formel $-COOM$, eine Thiosulfogruppe eine Gruppe entsprechend der allgemeinen Formel
15 $-S-SO_3M$, eine Phosphatogruppe eine Gruppe entsprechend der allgemeinen Formel $-OPO_3M_2$ und eine Sulfatogruppe eine Gruppe entsprechend der allgemeinen Formel $-OSO_3M$, wobei M die obengenannte, insbesondere bevorzugte Bedeutung besitzt.

20

Die erfindungsgemäßen Azoverbindungen können in Form ihrer freien Säure und bevorzugt in Form ihrer Salze, insbesondere neutralen Salze, vorliegen; als Salze sind insbesondere die Alkalimetallsalze zu nennen. Die neuen Verbindungen finden bevorzugt in Form dieser Salze ihre Verwendung
25 zum Färben und Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Fasermaterial.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren
30 zur Herstellung der Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1). Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß man eine Diazoniumverbindung eines Amins der allgemeinen Formel (5)



35 in welcher D und R'' die obengenannten Bedeutungen haben, mit 1-Amino-3,6-disulfo-8-hydroxy-naphthalin oder 1-Amino-

4,6-disulfo-8-hydroxy-naphthalin in Äquimolaren oder praktisch Äquimolaren Mengen bei einem pH-Wert zwischen 0 und 3,5 kuppelt und die so gebildete Monoazoverbindung anschließend mit einer weiteren Diazoniumverbindung eines
 5 Amins der oben genannten und definierten allgemeinen Formel (5) in Äquimolarer oder praktisch Äquimolarer Menge bei einem pH-Wert zwischen 4,5 bis 7,5, bevorzugt 5 bis 7, kuppelt, wobei mindestens eines der beiden eingesetzten Diazoniumsalze der Amine (5) gemäß der Definition der Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1) eine Gruppe der allgemeinen Formel (3) zwingend enthält.

Sofern die beiden R" identisch zueinander sind, d.h. einen Rest Z darstellen, kann das Diazoniumsalz dieses Amins (5) auch zur Kupplungskomponente in zweifach Äquimolarer Menge
 15 zugesetzt und die Kupplungsreaktion in zwei aufeinanderfolgenden Schnitten durchgeführt werden: die erste Kupplung erfolgt in stark saurem Bereich und die zweite Kupplung nach Zugabe einer hierzu üblichen säurebindenden Verbindung im schwach sauren bis neutralen Bereich.

20 Die erfindungsgemäße Herstellung der Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1) erfolgt in wässrig-organischem, bevorzugt in wässrigem Medium. Sofern ein organisches Lösemittel zugegen ist, ist dies ein mit Wasser mischbares
 25 Lösemittel, wie beispielsweise Aceton, Dioxan, Dimethylformamid, N-Methyl-piperidin und Caprolactam.

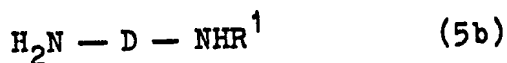
Die beiden Kupplungsreaktionen erfolgen in der Regel bei einer Reaktionstemperatur zwischen +5°C und +25°C.

30 Die Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (5), in denen R" für einen Rest Z der allgemeinen Formel (3) steht, somit Anilinverbindungen der allgemeinen Formel (5a)

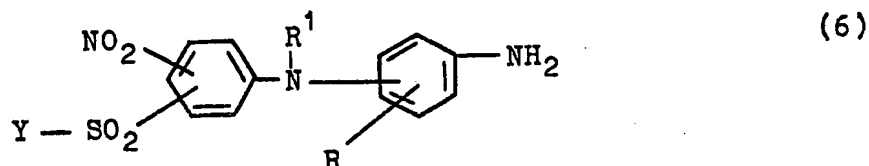


35 lassen sich in an und für sich üblicher Weise aus ent-

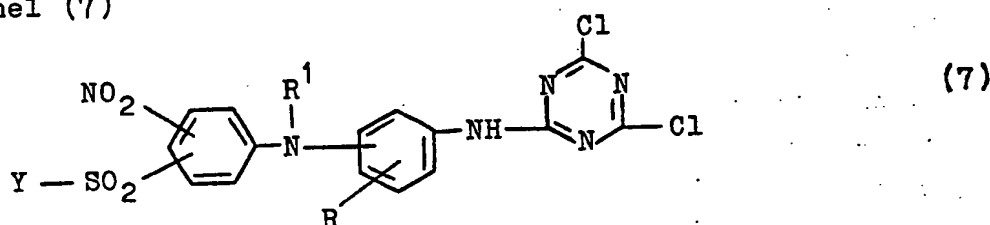
sprechenden Phenylendiamin-Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (5b)



- 5 in welcher D einen Phenylenrest bedeutet, der durch 1 oder 2 Substituenten aus der Gruppe Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor und Sulfo substituiert sein kann, und R^1 die obengenannte Bedeutung besitzt, durch Umsetzung mit Cyanurchlorid und einer Nitro-aminodiphenyl-amin-Verbindung der allgemeinen Formel (6)



- in welcher R, R^1 und Y die obengenannten Bedeutungen haben, herstellen. So erfolgt beispielsweise die Synthese der Verbindungen der allgemeinen Formel (5a) durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel (5b) mit einer Dichlor-triazinylamino-nitrodiphenylamin-Verbindung der allgemeinen Formel (7)



- in welcher R, R^1 und Y die obengenannten Bedeutungen haben, in wäßrig-organischem oder bevorzugt wäßrigem Medium bei einer Temperatur zwischen 10 und 20°C und bei einem pH-Wert zwischen 6 und 6,5.

Die Ausgangsverbindung der allgemeinen Formel (7) kann ebenfalls analog bekannten Verfahrensweisen durch Umsetzung von Cyanurchlorid mit einer Nitro-diphenylamin-Verbindung der obengenannten und definierten allgemeinen Formel (6) hergestellt werden, so beispielsweise in wäßrig-organischem Medium oder wäßrigem Medium bei einer Temperatur zwischen 5 und 15°C und bei einem pH-Wert zwischen 3,5 und 4,5.

10 Sofern die oben erwähnten Kondensationsreaktionen zwischen den Aminoverbindungen und Cyanurchlorid oder einer Dichlor-triazinylamino-Verbindung und einer Aminoverbindung in wäßrig-organischem Medium erfolgen, ist das anteilige organische Lösemittel bevorzugt Aceton, Dioxan und Dimethylformamid.

15 Eine der als Ausgangsverbindungen dienenden Amino-diphenylamin-Verbindungen der allgemeinen Formel (6) ist in Form ihrer β -Hydroxyethylsulfonyl-Vorstufe bekannt (s. Deutsche Auslegeschrift 1 179 317, Beispiel 5). Andere Amino-diphenylamin-Verbindungen der Formel (6) lassen sich über die β -Hydroxyethylsulfon-Vorstufe in analoger Weise mit Hilfe der entsprechenden isomeren Acylamino-anilin- und (β -Hydroxyethylsulfonyl)-nitro-chlorbenzol-Verbindungen leicht herstellen. So erhält man beispielsweise das
20 1-Nitro-4-(4'-aminophenylamino)-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol durch Umsetzung von 1,4-Phenylendiamin und 2-Chlor-5-nitro-phenyl-(β -hydroxyethyl)-sulfon in methanolischer Lösung bei einer Temperatur zwischen 50 und 70°C innerhalb weniger Stunden, das sich aus der Reaktionslösung nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Zugabe von Eiswasser kristallin in hoher Ausbeute abscheidet.
30

Aus diesen β -hydroxyethylsulfonyl-substituierten Amino-diphenylamin-Ausgangsverbindungen lassen sich die faserreaktiven Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (6) in der für die Synthese von faserreaktiven Gruppen der Vinylsulfonreihe üblichen Weise synthetisieren. Bevorzugt
35

- werden sie zunächst in deren Sulfatoderivate durch Umsetzung mit einem Sulfatierungsmittel analog bekannten Verfahrenswesen, übergeföhrt. Sulfatierungsmittel sind bspw. Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure in einem organischen
- 5 Lösemittel, wie Pyridin oder N-Methyl-pyrrolidon. Analoge Sulfatierungsreaktionen dieser Art sind beispielsweise aus der bereits genannten DE-AS 1 179 317 sowie aus der britischen Patentschrift Nr. 1 540 566 und der europäischen Patentanmeldungs-Veröffentlichung Nr. 0 036 383 bekannt.
- 10 Bevorzugt erfolgt die Sulfatierung der β -Hydroxyethylsulfonyl-Ausgangsverbindung zur entsprechenden Verbindung der allgemeinen Formel (6), in welcher Y für die β -Sulfatoethyl-Gruppe steht, in 100%iger Schwefelsäure bei Temperaturen zwischen 10 und 30°C. Hieraus läßt sich die in Schwefelsäure lösliche Sulfatoverbindung nach Eintragen der
- 15 Schwefelsäure-Lösung in Eiswasser isolieren.

- In analoger Weise lassen sich die Verbindungen der allgemeinen Formel (6), in welchen Y für die β -Phosphatoethyl-
- 20 Gruppe steht, durch Umsetzung mit einem geeigneten und hierfür üblichen Phosphatierungsmittel, wie Phosphorsäure oder Polyphosphorsäure, herstellen.

- Aus den β -Sulfatoethylsulfonyl-Verbindungen der allgemeinen Formel (6) erhält man die entsprechenden Vinylsulfonyl-Verbindungen (mit Y gleich der Vinylgruppe in Formel (6)) durch
- 25 Umsetzung mit einem Alkali in wäßriger Lösung, beispielsweise indem man eine Lösung der Sulfatoverbindung in alkalisch-wäßriger Lösung bei einem pH-Wert zwischen 8 und
- 30 10 und bei einer Temperatur zwischen etwa 40 und 60°C für kurze Zeit behandelt.

- Aus diesen Vinylsulfonyl-Verbindungen der allgemeinen Formel (6) lassen sich die entsprechenden β -Thiosulfatoethylsulfonyl-Verbindungen durch Umsetzung mit einem Alkali-
- 35 thiosulfat herstellen, so beispielsweise durch Umsetzung

der Vinylsulfonyl-Verbindung der Formel (6) mit Natriumthiosulfat, vorteilhaft im Überschuß, wie in 21 bis 40%igem Überschuß, in wäßriger schwach saurer Lösung bei einer Temperatur zwischen 30 und 80°C.

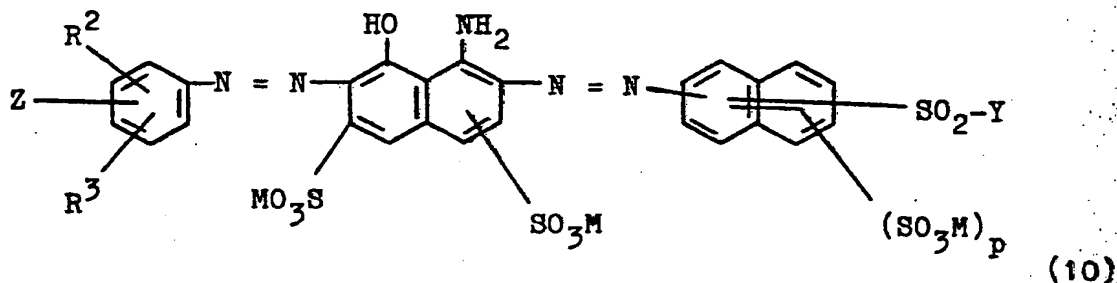
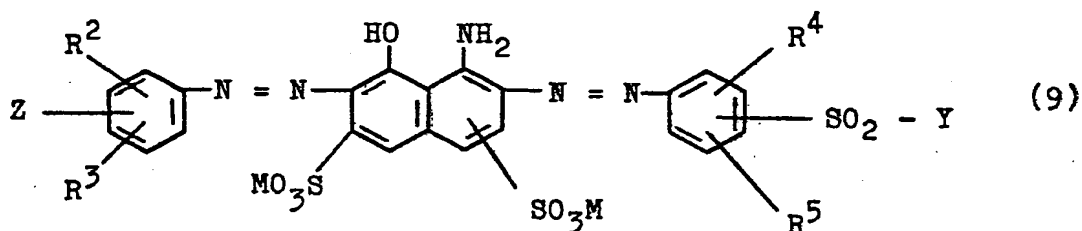
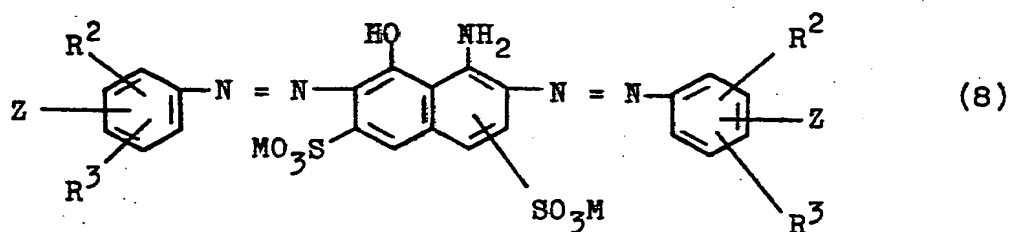
- 5 Amino-diphenylamin-Ausgangsverbindungen der allgemeinen Formel (6) sind beispielsweise 1-Nitro-2-(4'-amino-phenyl-amino)-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Nitro-4-(4'-amino-phenylamino)-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol,
10 1-Nitro-2-(3'-amino-phenylamino)-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Nitro-2-(4'-amino-3'-sulfo-phenylamino)-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol und 1-Nitro-2-(4'-amino-2'-sulfo-phenylamino)-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol.
- 15 Aromatische Amine der allgemeinen Formel (5b), die als Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Diazokomponenten (5a) zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen dienen können, sind bspw. 1,4-Diamino-benzol, 1,3-Diamino-benzol, 1,4-Diamino-benzol-2-sulfonsäure, 1,3-Diamino-benzol-4-sulfonsäure, 1,4-Diamino-benzol-2,5-disulfonsäure,
20 1,3-Diamino-benzol-4,6-disulfonsäure, 1,4-Diamino-benzol-2,6-disulfonsäure, 1,4-Diamino-3-methyl-benzol, 1,3-Diamino-4-methoxy-benzol.
- 25 Aromatische Amine der allgemeinen Formel $H-D-NH_2$ bzw. $Y-SO_2-D-NH_2$, die als Diazokomponenten zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen dienen können, sind bspw. 1-Aminobenzol-2-sulfonsäure, 1-Aminobenzol-3- und -4-sulfonsäure, 2-Amino-4-sulfobenzoessäure, 2-Amino-5-sulfo-benzoessäure, 4-Amino-2-sulfo-benzoessäure, 4-Amino-toluol-2- und -3-sulfonsäure, 2-Amino-toluol-4- und -5-sulfonsäure, 2-Aminotoluol-4-carbonsäure, Anthranilsäure,
30 4-Amino-benzoessäure, 2-Amino-anisol-4- und -5-sulfonsäure, 4-Amino-anisol-2- und -3-sulfonsäure, 3-Chlor-2-amino-3-toluol-5-sulfonsäure, 4-Chlor-2-amino-toluol-5-sulfonsäure,
35 5-Chlor-2-aminotoluol-3- und -4-sulfonsäure, 6-Chlor-2-

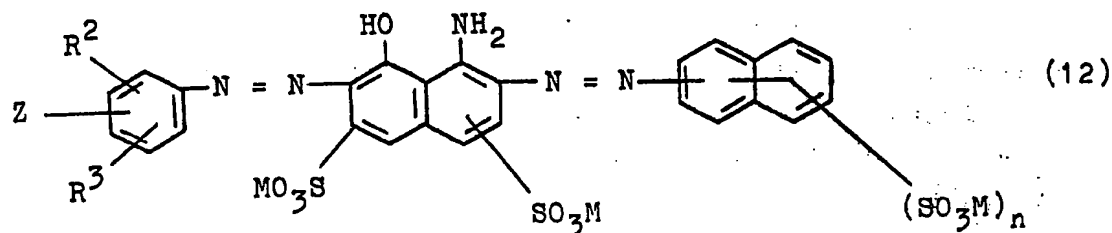
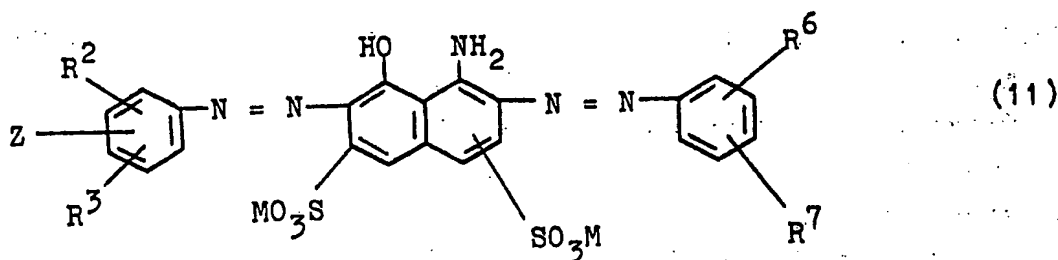
- amino-toluol-4-sulfonsäure, 6-Chlor-3-amino-toluol-4-sulfonsäure, 1-Aminobenzol-2,5-disulfonsäure, 1-Aminobenzol-2,4- und -3,5-disulfonsäure, 2-Amino-toluol-3,5-disulfonsäure, 2-Aminotoluol-4,5- und -4,6-disulfonsäure,
- 5 4-Amino-toluol-2,5-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-5- und -6-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-7- und -8-sulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- und -8-sulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-4,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-
- 10 6,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-1,5- und -1,7-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-5,7-, -3,6-, -3,7- und -4,7-disulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-2,4-, -2,5-, -3,6-, -3,7-, -3,8-, -4,6-, -4,7-, -4,8-, -5,7- und -6,8-disulfonsäure, 2-Aminonaphthalin-3,6,8-trisulfonsäure,
- 15 2-Aminonaphthalin-4,6,8- und -1,5,7-trisulfonsäure, 1-Aminonaphthalin-2,4,7-trisulfonsäure, 1-Amino-naphthalin-2,4,8-, -3,5,7-, -3,6,8- und -4,6,8-trisulfonsäure, insbesondere 1-Amino-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-3-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-methoxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-hydroxy-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-hydroxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-methyl-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-methoxy-5-methyl-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2,5-dimethoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-methyl-5-methoxy-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 2-Chlor-1-amino-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 2-Sulfo-1-amino-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 2-Carboxy-1-amino-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-4-chlor-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol,
- 25 1-Amino-2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-4-[3'-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-benzol, 2-Amino-1-sulfo-6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-6-sulfo-8-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-6-sulfo-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-7-sulfo-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-4-sulfo-6-
- 30 1-Amino-2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-4-[3'-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-benzol, 2-Amino-1-sulfo-6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-6-sulfo-8-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-6-sulfo-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-7-sulfo-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-4-sulfo-6-
- 35 1-Amino-2-brom-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-2-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzol, 1-Amino-4-[3'-(β -sulfatoethylsulfonyl)-benzoylamino]-benzol, 2-Amino-1-sulfo-6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-6-sulfo-8-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-6-sulfo-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-7-sulfo-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-4-sulfo-6-

- (β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-4-sulfo-7-
 (β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-1-sulfo-5-
 (β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-1,7-disulfo-5-
 (β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-8-sulfo-6-
 5 (β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-4-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-6-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 1-Amino-7-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-5-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-6-
 10 (β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin, 2-Amino-7-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin und 2-Amino-8-(β -sulfatoethylsulfonyl)-naphthalin sowie deren entsprechenden β -Thio-sulfatoethylsulfonyl-, β -Phosphatoethylsulfonyl-, β -Chlor-ethylsulfonyl- und Vinylsulfonyl-Derivate.

15

Bevorzugte Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1) sind weiterhin solche, die einer der allgemeinen Formeln (8) bis (12)





entsprechen, in welchen

M, Y und Z die obengenannten Bedeutungen haben,

R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe ist,

5 R^3 eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethylgruppe und insbesondere die Methylgruppe, oder ein Chloratom, bevorzugt jedoch eine Sulfogruppe oder ein Wasserstoffatom ist,

10 R^4 ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe, eine Carboxygruppe, ein Chloratom, ein Bromatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethylgruppe und insbesondere die Methylgruppe, oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethoxygruppe und insbesondere Methoxygruppe, ist,

15 R^5 ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethylgruppe und insbesondere die Methylgruppe, oder eine Alkoxygruppe, wie die Ethoxygruppe und insbesondere die Methoxygruppe, ist,

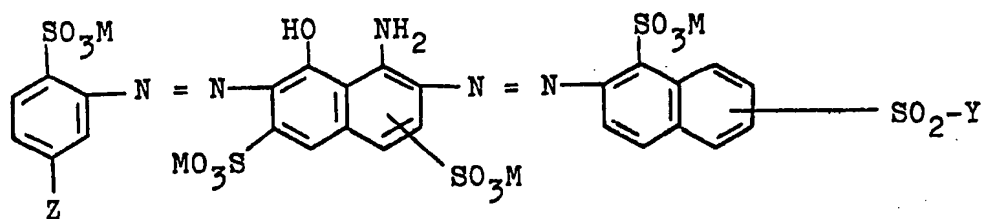
20 R^6 ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethylgruppe und insbesondere die Methylgruppe, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethoxygruppe und insbesondere die Methoxygruppe, eine Carboxygruppe, eine Alkanoylaminogruppe von 2 bis 5 C-Atomen, wie die Acetylaminogruppe, 25 die Benzoylaminogruppe, eine Sulfobenzoylaminogruppe,

- die Phenylaminogruppe, eine Sulfophenylaminogruppe, die Carbamoylgruppe, eine durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen mono- oder disubstituierte Carbamoylgruppe, die Sulfamoylgruppe, eine durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen mono- oder disubstituierte Sulfamoylgruppe, die N-Phenylsulfamoylgruppe, eine N-Phenyl-N-(C₁-C₄-alkyl)-sulfamoylgruppe, die Cyan-, Nitro- oder Trifluormethylgruppe oder ein Chlor-, Brom- oder Fluoratom ist, insbesondere jedoch ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, ein Bromatom, ein Chloratom, eine Nitrogruppe oder eine Carboxygruppe ist,
- R⁷ ein Wasserstoffatom, eine Sulfogruppe, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethylgruppe und insbesondere die Methylgruppe, oder eine Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen, wie die Ethoxygruppe und insbesondere die Methoxygruppe, insbesondere jedoch bevorzugt eine Sulfogruppe ist,
- p für die Zahl Null, 1 oder 2 steht und
- n die Zahl 1, 2 oder 3 ist.

Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (8) sind bevorzugt diejenigen, in denen jedes R² eine Sulfogruppe bedeutet, die in ortho-Stellung zur Azogruppe gebunden ist, und R³ die genannte Bedeutung besitzt, bevorzugt jedoch ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe ist.

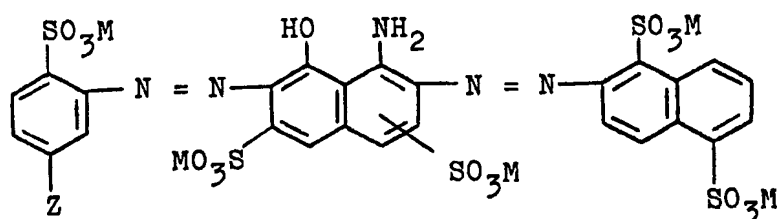
Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (9) sind bevorzugt diejenigen, in denen R² eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe ist, R³ ein Wasserstoffatom bedeutet und Z mit der obengenannten Bedeutung in para-Stellung zur Sulfogruppe (R²) steht, R⁴ und R⁵ beide ein Wasserstoffatom bedeuten und die Gruppe -SO₂-Y in para-Stellung zur Azogruppe an den Benzolkern gebunden ist.

Bevorzugt von den Verbindungen der allgemeinen Formel (10) sind insbesondere Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel (13)



(13)

- in welcher M, Z und Y die obengenannten Bedeutungen haben. Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (11) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in welchen R^2 eine Sulfo-
- 5 gruppe in ortho-Stellung zur Azogruppe ist, R^3 für ein Wasserstoffatom steht und Z mit der obengenannten Bedeutung in para-Stellung zur Sulfo-Gruppe (R^2) an den Benzolkern gebunden ist, R^6 ein Wasserstoffatom bedeutet und R^7 eine Sulfo-
- 10 Von den Verbindungen der allgemeinen Formel (12) sind insbesondere bevorzugt diejenigen, die der allgemeinen Formel (14)



(14)

- entsprechen, in welcher M und Z die obengenannten Bedeutungen haben.
- 15 In diesen Verbindungen der allgemeinen Formeln (8) bis (14) ist der Formelrest Y bevorzugt die β -Sulfatoethyl-Gruppe; desweiteren ist in diesen Verbindungen der durch R^2 , R^3 und Z substituierte Phenylrest insbesondere ein Rest ent-
- 20 sprechend einer der früher genannten Formeln (4a) bis (4e).

Die Abscheidung und Isolierung der erfindungsgemäß hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) aus den

25 Syntheselösungen kann nach allgemein bekannten Methoden

erfolgen, so beispielsweise entweder durch Ausfällen aus dem Reaktionsmedium mittels Elektrolyten, wie beispielsweise Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, oder durch Eindampfen der Reaktionslösung, beispielsweise Sprühtrocknung, wobei dieser Reaktionslösung eine Puffersubstanz
5 zugefügt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) haben faserreaktive Eigenschaften und besitzen
10 sehr gute Farbstoffeigenschaften. Sie können deshalb zum Färben (einschließlich Bedrucken) von hydroxygruppenhaltigen und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien verwendet werden. Auch können die bei der Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen anfallenden Lösungen, gegebenenfalls
15 nach Zusatz einer Puffersubstanz und gegebenenfalls auch nach Konzentrierung, direkt als Flüssigpräparation der färberischen Verwendung zugeführt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb auch die
20 Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) zum Färben (einschließlich Bedrucken) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien bzw. Verfahren zu deren Anwendung auf diesen Substraten. Eingeschlossen ist hierbei Massefärbung, wie
25 bspw. von Folien aus Polyamid. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Garnen, Wickelkörpern und Geweben. Hierbei kann man analog bekannten Verfahrensweisen vorgehen.

30 Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise
35 Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide.

Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form von Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6,
5 Polyamid-11 und Polyamid-4.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (1) lassen sich, gemäß der erfindungsgemäßen Anwendung, auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermate-
10 rialien, nach den für wasserlösliche Farbstoffe, insbesondere faserreaktive Farbstoffe, bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren, so beispielsweise, indem man die Disazoverbindung der allgemeinen Formel (1) in gelöster Form auf das Substrat aufbringt oder sie darin
15 einbringt und sie auf diesem oder in diesem, gegebenenfalls durch Hitzeeinwirkung und/oder gegebenenfalls durch Einwirkung eines alkalisch wirkenden Mittels, fixiert. Solche Färbe- und Fixierweisen sind in der Literatur zahlreich beschrieben.

20

So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren aus langer Flotte unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat,
25 sehr gute Farbausbeuten sowie einen ausgezeichneten Farbaufbau. Man färbt bevorzugt in wässrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei Temperaturen bis zu 130°C unter Druck, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln. Man kann dabei so vorge-
30 hen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur erwärmt und den Färbeprozess bei dieser Temperatur zu Ende führt. Die das Ausziehen des Farbstoffes beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gewünschtenfalls auch erst
35 nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

Nach den Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls gute Farbausbeuten und ein guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, durch
5 Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.

Ebenfalls nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit-
10 tels einer die erfindungsgemäße Verbindung und Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen bei 100 bis 103°C, oder zweiphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit-
15 tels einer die erfindungsgemäße Verbindung enthaltenden neutralen oder schwach sauren Druckpaste und anschließendes Fixieren der erfindungsgemäßen Verbindung entweder durch Hindurchführen des bedruckten Materials durch ein heißes alkali- und elektrolythaltiges Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolythaltigen Klotzflotte und
20 anschließendes Verweilen dieses Überklotzten Materials oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze, durchgeführt werden können, erhält man farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen
25 nur wenig abhängig. Sowohl in der Färberei als auch in der Druckerei sind die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen erhaltenen Fixiergrade sehr hoch.

Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen
30 Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Bei der Fixierung mittels Wasserdampf kann neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

35

Die säurebindenden und die Fixierung der Verbindung der Formel (1) auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind

beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle von organischen oder anorganischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen. Insbesondere sind die Alkalimetallhydroxide und Alkalimetallsalze von schwach bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, vorzugsweise deren Natrium- und Kaliumverbindungen. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Wasserglas und Trinatriumphosphat.

Durch die Behandlung der erfindungsgemäßen Verbindungen (Farbstoffe) mit den säurebindenden Mitteln, gegebenenfalls unter Wärmeeinwirkung, werden diese chemisch an die Cellulosefaser gebunden; insbesondere die Cellulosefärbungen zeigen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht fixierten Farbstoffanteilen ausgezeichnete Naßechtheiten, zumal sich nicht fixierte Farbstoffanteile wegen ihrer guten Kaltwasserlöslichkeit auswaschen lassen.

Die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen (Farbstoffen) hergestellten Färbungen und Drucke auf Cellulosematerialien besitzen eine hohe Farbstärke, gute Lichtechtheiten und gute bis sehr gute Naßechtheiten, wie beispielsweise gute bis sehr gute Waschechtheiten bei 60 bis 95°C, auch in Gegenwart von Perboraten, saure und alkalische Walk-, Überfärb- und Schweißechtheiten, gute bis sehr gute saure und alkalische Schweißechtheiten, eine hohe Dampfbeständigkeit, gute bis sehr gute Alkali-, Säure-, Wasser- und Seewasserechtheiten, desweiteren eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit. Ebenso besitzen sie eine sehr gute Säurelagerbeständigkeit ("acid fading") beim Lagern von feuchten, noch Essigsäure enthaltendem gefärbtem Material (s. hierzu deutsche Auslegeschrift Nr. 23 22 236).

—Besonders hervorzuheben sind die guten Naßlichtechtheiten der mit destilliertem Wasser oder Trinkwasser befeuchteten Färbungen und Drucke auf Cellulosefasermaterialien sowie deren alkalische Schweißlichtechtheit. Diesbezüglich sind
5 die erfindungsgemäßen Farbstoffe den anfangs erwähnten bekannten und konstitutionell nächst vergleichbaren faserreaktiven Farbstoffen, die als Reaktivgruppe ebenfalls einen Monochlortriazin-Rest und eine faserreaktive Gruppe der Vinylsulfon-Reihe enthalten, in überraschender Weise über-
10 legen.

Die Färbungen auf Polyurethanfasern oder natürlichen oder synthetischen Polyamidfasern werden üblicherweise aus saurem Milieu ausgeführt. So kann man beispielsweise dem Fär-
15 bebad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat, Natriumacetat und/oder Ammoniumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Zwecks Erreichung einer brauchbaren Egalität der Färbung empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierhilfsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Um-
20 setzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer
25 Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin bewegt, das Färbebad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsaureren, pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die
30 Färbungen können aber auch bei Siedetemperatur oder bei Temperaturen bis zu 120°C (unter Druck) ausgeführt werden.

Das Verfahren des Färbens auf Wolle erfolgt hierbei in üblicher und bekannter Färbeweise, indem die faserreaktive
35 Verbindung der allgemeinen Formel (1) bevorzugt zunächst aus saurem Färbebad mit einem pH von etwa 3,5 bis 5,5

- unter Kontrolle des pH-Wertes dem Ausziehprozeß unterworfen wird und gegen Ende der Färbezeit der pH-Wert in den neutralen und gegebenenfalls schwach alkalischen Bereich bis zu einem pH-Wert von 8,5 verschoben wird, um besonders bei einer erwünschten Erzielung von hohen Farbtiefen die volle reaktive Bindung zwischen diesem Farbstoff der Formel (1) und der Faser herbeizuführen. Gleichzeitig wird der nicht reaktiv gebundene Farbstoffanteil abgelöst.
- 10 Die hier beschriebene Verfahrensweise gilt auch zur Herstellung von Färbungen auf Fasermaterialien aus anderen natürlichen Polyamiden oder aus synthetischen Polyamiden und Polyurethanen. Die Färbungen werden bei Temperaturen von 60 bis 100°C durchgeführt, jedoch können sie auch in
- 15 geschlossenen Färbeapparaturen bei Temperaturen bis zu 106°C erfolgen. Da die Wasserlöslichkeit der Verbindungen der allgemeinen Formel (1) sehr gut ist, lassen sie sich auch mit Vorteil bei üblichen kontinuierlichen Färbeverfahren einsetzen. Die Farbstärke der erfindungsgemäßen
- 20 Verbindungen der allgemeinen Formel (1) ist sehr hoch. Sie liefern auf den Fasermaterialien, insbesondere beim reaktiven Färben von Wolle, farbstarke, echte Färbungen. Bei Anwendung von Färbetemperaturen von 100 bis 106°C ist eine hohe Baderschöpfung festzustellen.
- 25 Bei den mit den erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (1) erhältlichen Färbungen kann auf eine ansonsten übliche ammoniakalische Nachbehandlung der gefärbten Ware verzichtet werden. Im Vergleich zu konstitutionell ähnlichen bekannten Farbstoffen zeigen sie in
- 30 überraschender Weise einen sehr guten Farbaufbau, wobei die brillante Nuance in tiefen Tönen erhalten bleibt. Darüber hinaus zeigen sie eine gute Kombinierbarkeit mit anderen faserreaktiven Wollfarbstoffen, die ein über-
- 35 raschend egales Färben der Faser ermöglichen. Ebenso läßt sich Material aus Wollfasern unterschiedlicher Provenienz

mit der erfindungsgemäßen Verbindung egal färben. Zur Verbesserung des Egalisierverhaltens kann gegebenenfalls ein übliches Egalisierhilfsmittel, wie beispielsweise N-Methyltaurin, zugesetzt werden.

5

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprocente dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie

10 Kilogramm zu Liter.

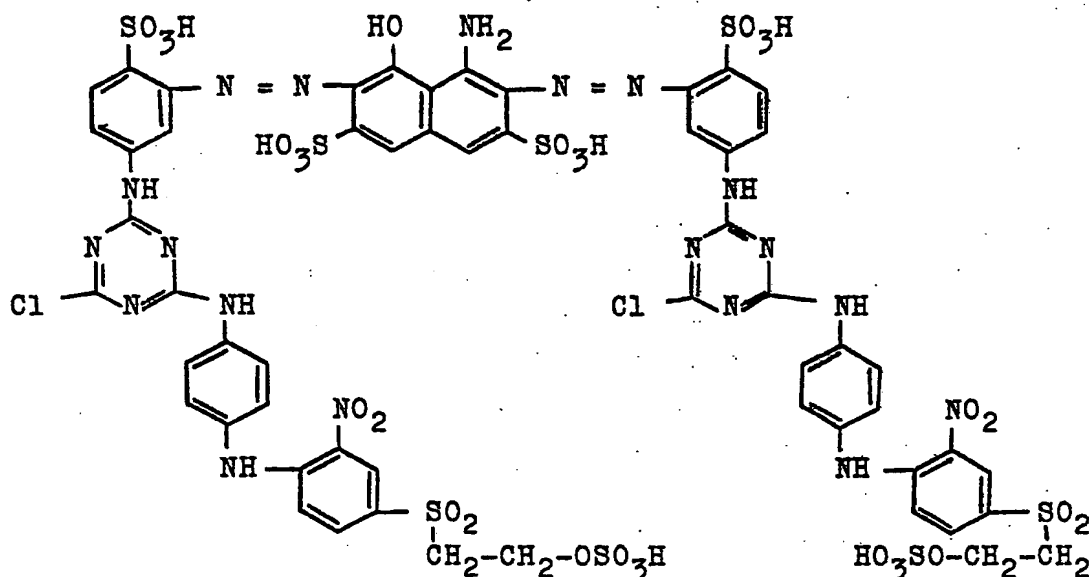
Die in diesen Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der freien Säuren angegeben; im allgemeinen werden sie in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet. Ebenso können die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, in Form der freien Säure genannten Ausgangsverbindungen und Komponenten als solche oder in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden.

Beispiel 1

- 5 a) Eine Lösung von 18 Teilen 1,3-Diaminobenzol-4-sulfon-
säure in einem Gemisch aus 20 Teilen Wasser und 18 Volu-
mentteilen einer wäßrigen 5n-Natronlauge wird unter Rüh-
ren bei einem pH-Wert zwischen 4 und 5 allmählich in
eine Suspension von 18 Teilen Cyanurchlorid in 60 Teilen
Eiswasser gegeben; die Reaktionstemperatur wird durch
Außenkühlung bei 5 bis 10°C gehalten. Es wird unter die-
sen Reaktionsbedingungen noch zwei Stunden nachgerührt.
10 Sodann gibt man unter Einhaltung eines pH-Wertes von 6
mittels verdünnter wäßriger Natriumcarbonatlösung eine
Suspension von 42 Teilen 1-Nitro-2-(4'-aminophenylamino)-
5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol in 50 Teilen Wasser
hinzu, wobei man die Reaktionstemperatur allmählich auf
15 25°C erhöht. Nach beendeter Kondensationsreaktion wird
die erhaltene Lösung mit 18 Teilen einer 31%igen wäßrigen
Salzsäure sauer gestellt und durch Zugabe von Eis auf
eine Temperatur von 0 bis 5°C abgekühlt; die Diazotie-
rungsreaktion wird in üblicher Weise mit einer wäßrigen
20 1n-Natriumnitritlösung durchgeführt.
- b) Die unter a) erhaltene Diazoniumsalz-Suspension wird in
eine Lösung von 16 Teilen 1-Amino-8-hydroxynaphthalin-
3,6-disulfonsäure in 200 Teilen Wasser eingetragen;
hierbei wird die Temperatur durch Außenkühlung bei
25 5 bis 10°C gehalten und der pH nach Beendigung der sau-
ren Kupplung mit verdünnter wäßriger Natriumcarbonat-
lösung auf einen Wert zwischen 5 und 6 eingestellt. Nach
beendeter Kupplungsreaktion wird die erfindungsgemäße
Disazoverbindung in üblicher Weise isoliert.

30

Es wird ein dunkelblaues, elektrolythaltiges Pulver des
Natriumsalzes der Verbindung der Formel



erhalten. Diese besitzt sehr gute faserreaktive Farbstoff-
eigenschaften, zeigt in wäßriger Lösung ein Absorptions-
maximum bei 605 nm und liefert nach den in der Technik
5 üblichen Applikations- und Fixiermethoden für faserreak-
tive Farbstoffe auf den in der Beschreibung genannten
Materialien, insbesondere auf Cellulosefasermaterialien,
wie Baumwolle, farbstarke, grünstichig blaue Färbungen mit
guten Echtheiten, wie insbesondere guten Naßechtheiten.

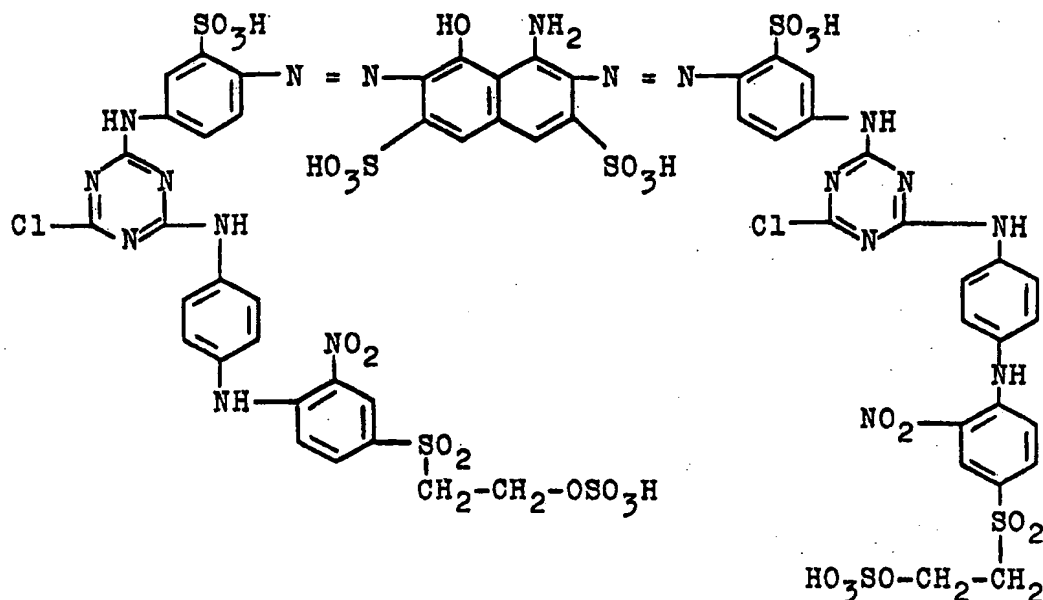
10

Beispiel 2

Man stellt analog der Verfahrensweise des Beispieles 1a)
das sekundäre Kondensationsprodukt aus 1,4-Diaminobenzol-
2-sulfonsäure, Cyanurchlorid und 1-Nitro-2-(4'-aminophe-
15 nylamino)-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol her und führt
es in das Diazoniumsalz über. Die Diazoniumsalzsuspension
wird sodann gemäß den Angaben des Beispieles 1b) mit der
wäßrigen Lösung von 16 Teilen 1-Amino-3,6-disulfo-8-naph-
thol in 200 Teilen Wasser gekuppelt.

20

Die in Form des Natriumsalzes erhaltene erfindungsgemäße,
Disazoverbindung der Formel



besitzt sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften, zeigt in wäßriger Lösung ein Absorptionsmaximum bei 629 nm und liefert insbesondere auf Cellulosefasermaterialien, wie

5 Baumwolle, farbstarke blaustichig grüne Färbungen mit guten Echtheiten, von denen insbesondere die gute Chlorwasser-echtheit hervorgehoben werden kann.

Beispiel 3

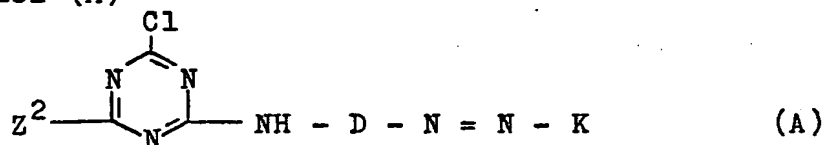
- 10 Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Disazoverbindung verfährt man gemäß den Angaben des Beispiels 1, verwendet jedoch anstelle von 1-Nitro-2-(4'-aminophenylamino)-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol das 1-Nitro-4-(4'-aminophenylamino)-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol in äquivalenter Menge, das
- 15 in analoger Weise zum Beispiel 1 in das sekundäre Kondensationsprodukt aus Cyanurchlorid und dem Phenylendiamin übergeführt und diazotiert wird. Die in Form des Natriumsalzes erhaltene erfindungsgemäße Disazoverbindung besitzt ebenfalls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften,
- 20 zeigt in wäßriger Lösung ein Absorptionsmaximum bei 603 nm und färbt insbesondere Baumwolle in farbstarken, echten grünstichig blauen Farbtönen.

Beispiel 4

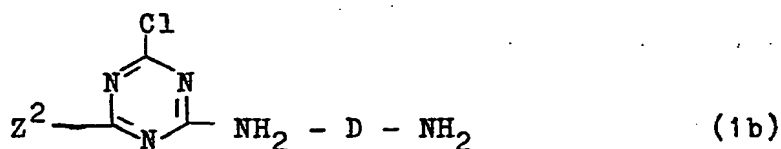
Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Disazoverbindung ver-
fährt man gemäß den Angaben des Beispiels 3, verwendet
jedoch anstelle der 1,3-Diaminobenzol-4-sulfonsäure die
5 1,4-Diaminobenzol-2-sulfonsäure, die in analoger Weise zum
Beispiel 1 in das sekundäre Kondensationsprodukt aus Cyanur-
chlorid und dem Phenylendiamin übergeführt und diazotiert
wird, in äquivalenter Menge. Die in Form des Natriumsalzes
erhaltene erfindungsgemäße Disazoverbindung besitzt eben-
10 falls sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften, zeigt
in wäßriger Lösung ein Absorptionsmaximum bei 625 nm und
färbt insbesondere Baumwolle in farbstarken, echten blau-
stichig grünen Farbtönen.

15 Beispiele 5 bis 41

In den nachfolgenden Tabellenbeispielen sind weitere erfin-
dungsgemäße Disazoverbindungen entsprechend einer allge-
meinen Formel (A)



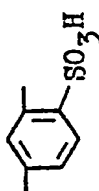
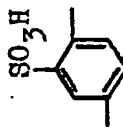
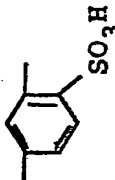
- 20 beschrieben, in welcher D dem Rest des Phenylendiamins der
Diazokomponente, Z^2 dem Aminorest des Aminonitrodiphenyl-
amins der in der Beschreibung genannten allgemeinen For-
mel (6) und K dem Rest der schwach sauer bis neutral
kuppelnden Kupplungskomponente H-K entspricht; diese als
25 Kupplungskomponente dienende Monoazoverbindung H-K wird
gemäß den Angaben der Beschreibung durch saure Kupplung der
1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure mit der aus ihr er-
sichtlichen Diazokomponente zuvor hergestellt; ihre Zwi-
schenisolierung vor der weiteren Kupplungsreaktion mit dem
30 Diazoniumsalz des Amins der Formel (1b)



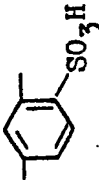
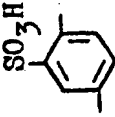
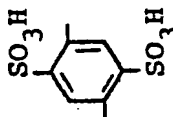
unter den erwähnten schwach sauren bis neutralen Kupplungsbedingungen kann unterbleiben.

- Diese erfindungsgemäßen Disazoverbindungen besitzen sehr gute faserreaktive Farbstoffeigenschaften und liefern auf
- 5 den in der Beschreibung genannten Materialien, wie insbesondere Cellulosefasermaterialien, nach den in der Technik üblichen Anwendungsmethoden, vorzugsweise nach den für faserreaktive Farbstoffe üblichen Applikations- und Fixiermethoden, farbstarke Färbungen und Drucke mit guten Echtheiten, wie beispielsweise den im Beispiel 1 angegebenen
- 10 Echtheiten, in dem in dem jeweiligen Tabellenbeispiel angegebenen Farbton auf Baumwolle.

Disazoverbindung entsprechend Formel (A)

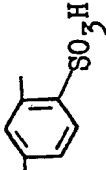
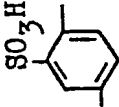
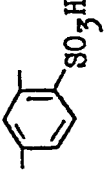
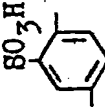
Bsp.	Amino-diphenylamin H-Z ²	Rest -D- entspr. Diamin H ₂ N-D-NH ₂	Kupplungskomponente H-K	Farbton
5	1-Nitro-2-(4'-aminophenyl- amino)-5-(β-sulfatoethyl- sulfonyl)-benzol		1-Amino-2-(4'-sulfophenyl- azo)-8-naphthol-3,6-disul- fonsäure	blau
6	dito	dito	1-Amino-2-(1',5'-disulfo- naphthyl-2'-azo)-8-naphthol- 3,6-disulfonsäure	blau
7	dito	dito	1-Amino-2-(4'-sulfatoethyl- sulfonyl-phenylazo)-8-naph- thol-3,6-disulfonsäure	blau
8	dito		1-Amino-2-(4'-sulfophenyl- azo)-8-naphthol-3,6-disul- fonsäure	blau
9	dito	dito	1-Amino-2-(1',5'-disulfo- naphthyl-2'-azo)-8-naphthol- 3,6-disulfonsäure	blau
10	dito	dito	1-Amino-2-(4'-sulfatoethyl- sulfonyl-phenylazo)-8-naph- thol-3,6-disulfonsäure	blau
11	dito		1-Amino-2-(3',6',8'-trisul- fonaphthyl-2'-azo)-8-naph- thol-3,6-disulfonsäure	blau

Disazoverbindung entsprechend Formel (A)

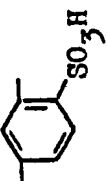
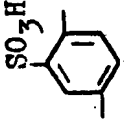
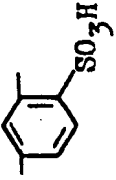
Bsp.	Amino-diphenylamin H-Z ²	Rest -D-	Kupplungskomponente H-K	Farbton
12	1-Nitro-2-(4'-aminophenyl- amino)-5-(β-sulfatoethyl- sulfonyl)-benzol		1-Amino-2-(2'-chlor-5'- sulfo-phenylazo)-8-naph- thol-3,6-disulfonsäure	blau
13	dito	dito	1-Amino-2-(phenylazo)-8- naphthol-3,6-disulfon- säure	blau
14	dito		1-Amino-2-(3',6',8'-trisul- fonaphthyl-2'-azo)-8-naph- thol-3,6-disulfonsäure	blau
15	dito	dito	1-Amino-2-(2'-chlor-5'- sulfo-phenylazo)-8-naph- thol-3,6-disulfonsäure	blau
16	dito	dito	1-Amino-2-(phenylazo)-8- naphthol-3,6-disulfon- säure	blau
17	dito		1-Amino-2-(4'-sulfo-phenyl- azo)-8-naphthol-3,6-di- sulfonsäure	blau
18	1-Nitro-4-(4'-aminophenyl- amino)-5-(β-sulfatoethyl- sulfonyl)-benzol	dito	1-Amino-2-(4'-sulfo-phenyl- azo)-8-naphthol-3,6-disul- fonsäure	blau

0201868

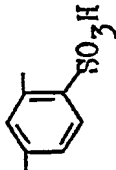
Disazoverbindung entsprechend Formel (A)

Bsp.	Amino-diphenylamin H-Z ²	Rest -D-	Kupplungskomponente H-K	Farbton
19	1-Nitro-2-(4'-amino-3'-sulfo-phenylamino)-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol		1-Amino-2-(4'-sulfophenyl-azo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau
20	dito	dito	1-Amino-2-(4'-sulfophenyl-azo)-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	blau
21	dito		1-Amino-2-(4'-sulfophenyl-azo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau
22	1-Nitro-2-(4'-aminophenyl-amino)-5-β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol		1-Amino-2-(4'-sulfophenyl-azo)-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	blau
23	dito	dito	1-Amino-2-(1',5'-disulfonaphthyl-2'-azo)-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	blau
24	dito	dito	1-Amino-2-(4'-β-sulfatoethylsulfonyl-phenylazo)-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	blau
25	dito		dito	blau
26	dito	dito	1-Amino-2-(4'-sulfophenyl-azo)-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	blau

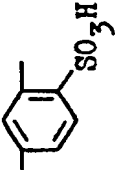
Disazoverbindung entsprechend Formel (A)

Bsp.	Amino-diphenylamin H-Z ²	Rest	-D- ist	Kupplungskomponente H-K	Farbton
27	1-Nitro-2-(4'-aminophenyl-amino)-5-β-sulfatoethylsulfonyl-benzol			1-Amino-2-(2',5'-disulfo-phenylazo)-8-naphthol-3,5-disulfonsäure	blau
28	dito			dito	blau
29	dito	dito		1-Amino-2-(2',5'-disulfo-phenylazo)-8-naphthol-4,6-disulfonsäure	blau
30	dito			dito	blau
31	1-Nitro-2-(4'-amino-3'-sulfo-phenylamino)-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol	dito		1-Amino-2-(2',5'-disulfo-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau
32	dito	dito		1-Amino-2-(3'-β-sulfatoethylsulfonyl-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau
33	dito	dito		1-Amino-2-(2'-carboxy-5'-β-sulfatoethylsulfonyl-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau

Disazoverbindung entsprechend Formel (A)

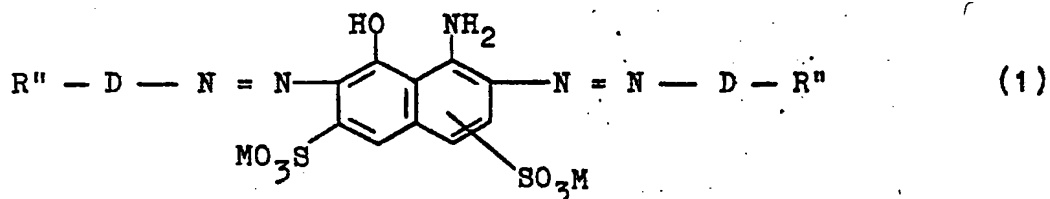
Bsp.	Amino-diphenylamin H-Z ²	Rest -D-	Kupplungskomponente H-K	Farbton
34	1-Nitro-2-(4'-amino-3'-sulfo-phenylamino)-5-(β-sulfatoethylsulfonyl)-benzol		1-Amino-2-(2'-chlor-5'-β-sulfatoethylsulfonyl-phenyl-azo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau
35	dito	dito	1-Amino-2-(2'-methoxy-4'-β-sulfatoethylsulfonyl-5'-methyl-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau
36	dito	dito	1-Amino-2-(2',5'-dimethoxy-4'-β-sulfatoethylsulfonyl-phenylazo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau
37	dito	dito	1-Amino-2-(2'-methoxy-5'-β-sulfatoethylsulfonyl-phenyl-azo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau
38	dito	dito	1-Amino-2-(6'-β-sulfatoethylsulfonyl-naphthyl-2'-azo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau
39	dito	dito	1-Amino-2-(8'-β-sulfatoethylsulfonyl-naphthyl-2'-azo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau

Disazoverbindung entsprechend Formel (A)

Bsp.	Amino-diphenylamin H-Z ²	Rest -D- ist	Kupplungskomponente H-K	Farbton
40	1-Nitro-2-(4'-amino-3'-sulfo-phenylamino)-5-(β-sulfoethylsulfonyl)-benzol		1-Amino-2-(2'-brom-4'-β-sulfoethylsulfonyl-phenyl-azo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau
41	dito	dito	1-Amino-2-(2'-sulfo-4'-sulfoethylsulfonyl-phenyl-azo)-8-naphthol-3,6-disulfonsäure	blau

Patentansprüche:

1. Wasserlösliche Disazoverbindung der allgemeinen Formel (1)



in welcher bedeuten:

- 5 M ist ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetall oder das Äquivalent eines Erdalkalimetalls;
 R'' ist ein Wasserstoffatom oder ein Rest der allgemeinen Formel (2)



10

in welcher

Y die Vinylgruppe oder eine β -Thiosulfatoethyl-, β -Phosphatoethyl-, β -Chlorethyl- oder β -Sulfatoethyl-Gruppe ist,

15

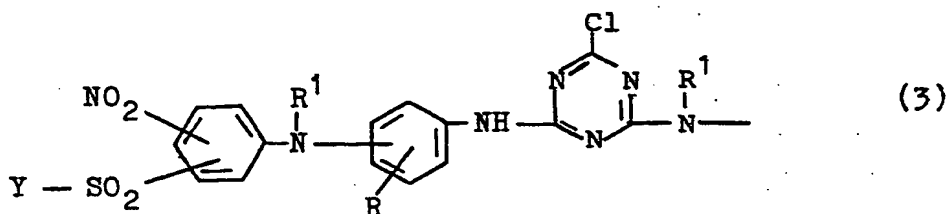
oder

R'' ist ein Rest Z der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (3),

20

wobei beide R'' zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können, jedoch mindestens eines der beiden R'' zwingend eine Gruppe der allgemeinen Formel (3) ist;

Z ist ein Rest der allgemeinen Formel (3)



in welcher

R¹ für ein Wasserstoffatom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen steht, wobei beide R¹ zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können,

R ein Wasserstoffatom oder eine Sulfogruppe bedeutet und

Y die Vinylgruppe oder eine β -Thiosulfatoethyl-, β -Phosphatoethyl-, β -Chlorethyl- β -Sulfatoethyl-Gruppe ist,

wobei die Gruppen Y in Formeln (2) und (3) zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen besitzen können;

D bedeutet zusammen mit R" gleich einem Wasserstoffatom einen Phenylrest, der durch Substituenten substituiert sein kann, die der Gruppe der Substituenten Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Carboxy, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, das substituiert sein kann, gegebenenfalls substituiertes Benzoylamino, Phenylamino, Sulfophenylamino, Carbamoyl, durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen mono- oder disubstituiertes Carbamoyl, Sulfamoyl, durch Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen mono- oder disubstituiertes Sulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, N-Phenyl-N-(C₁-C₄-alkyl)-sulfamoyl, Cyan, Nitro, Chlor, Brom, Fluor, Trifluormethyl, Hydroxy und Sulfo angehören, oder

D bedeutet zusammen mit R" = H einen Naphthylrest, der durch Substituenten substituiert sein kann, die der Gruppe der Substituenten Sulfo, Carboxy, Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy, Alkanoylamino von 2 bis 5 C-Atomen, das substituiert sein kann, gegebenenfalls substituiertes Benzoylamino, Chlor, Hydroxy und Nitro angehören, oder

- 5 D ist im Falle, daß R" für eine Gruppe der allgemeinen Formel (2) steht, ein Phenylrest, der durch 1 oder 2 Substituenten substituiert sein kann, die der Gruppe Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Carboxy, Chlor, Brom, Fluor, Trifluor-methyl und Sulfo angehören, oder ist ein Naphthylrest, der durch 1 oder 2 Sulfo-gruppen substituiert sein kann, oder
- 10 D ist im Falle, daß R" eine Gruppe der allgemeinen Formel (3) bedeutet, ein Phenylrest, der durch 1 oder 2 Substituenten substituiert sein kann, die der Gruppe der Substituenten Alkyl von 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy von 1 bis 4 C-Atomen, Chlor und Sulfo angehören.
- 15 2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle daß R" ein Rest Z der allgemeinen Formel (3) ist, D ein Phenylrest ist, der durch keine weiteren Substituenten substituiert ist oder durch 1 Alkylgruppe von 1 bis 4 C-Atomen, 1 Alkoxygruppe von 1 bis 4 C-Atomen
- 20 oder durch 1 oder 2 Sulfogruppen substituiert ist.
3. Verfahren zur Herstellung der in Anspruch 1 genannten und definierten Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1), dadurch gekennzeichnet, daß man eine Diazo-niumverbindung eines Amins der allgemeinen Formel (5)
- 25



30 in welcher D und R" die in Anspruch 1 genannten Bedeu-tungen haben, mit 1-Amino-3,6-disulfo-8-hydroxy-naphtha-lin oder 1-Amino-4,6-disulfo-8-hydroxy-naphthalin in Äquimolaren oder praktisch Äquimolaren Mengen bei einem pH-Wert zwischen 0 und 3,5 kuppelt und die so gebildete Monoazoverbindung anschließend mit einer weiteren Dia-

35 zoniumverbindung eines Amins der oben genannten und definierten allgemeinen Formel (5) in Äquimolarer oder

praktisch äquimolarer Menge bei einem pH-Wert zwischen 4,5 bis 7,5, kuppelt, wobei mindestens eines der beiden eingesetzten Diazoniumsalze der Amine (5) gemäß der Definition der Disazoverbindungen der allgemeinen Formel (1) eine Gruppe der allgemeinen Formel (3) zwingend enthält.

4. Verwendung der in Anspruch 1 genannten und definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) oder der nach Anspruch 3 hergestellten Verbindungen der allgemeinen Formel (1) als Farbstoffe.
5. Verwendung nach Anspruch 4 zum Färben (Colorieren) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, insbesondere Fasermaterial.
6. Verfahren zum Färben (Colorieren) von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigem Material, vorzugsweise Fasermaterial, bei welchem man einen Farbstoff auf das Material aufbringt oder in das Material einbringt und ihn mittels Wärme und/oder in Gegenwart eines säurebindenden Mittels fixiert, dadurch gekennzeichnet, daß man als Farbstoff eine Verbindung der in Anspruch 1 genannten und definierten allgemeinen Formel (1) oder eine nach Anspruch 3 hergestellte Verbindung der allgemeinen Formel (1) einsetzt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0201868

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 6277

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	GB-A-1 013 442 (HOECHST) * Anspruch 1; Seite 2, Zeile 5; Seite 3, Zeile 51 *	1	C 09 B 62/09 C 09 B 62/513 D 06 P 1/38
D,A	DE-B-1 179 317 (HOECHST) * Beispiel 5 *	1	
A	EP-A-0 048 355 (HOECHST) * Ansprüche 1,6 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 09 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 30-06-1986	
		Prüfer GINESTET M.E.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.